

38

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-118021

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和56年(1981)9月16日

C 07 C 21/24

7118-4H

C 10 M 3/24

2115-4H

H 01 B 3/24

6843-5E

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 6 頁)

① 1-フェニル-2-(3',3',3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタン

⑦ 発明者 高橋正明
東京都港区高輪1-5-33-314

② 特願 昭55-21092

⑧ 発明者 山内隆司
いわき市錦町原田160-1

③ 出願 昭55(1980)2月22日

④ 発明者 小林義郎
東京都渋谷区宇田川町6-11-1009

⑨ 出願人 呉羽化学工業株式会社
東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番地

⑤ 発明者 熊懷稜丸
八王子市緑町271-40

⑩ 代理人 弁理士 宮田広豊 外1名

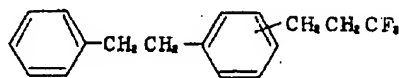
明 細 書

1. 発明の名称

1-フェニル-2-(3',3',3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタン

2. 特許請求の範囲

(1) 式



で示される、1-フェニル-2-(3',3',3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタン。

(2) 1-フェニル-2-(3',3',3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタンを含有する絶縁性及び/又は誘電性合成油。

3. 発明の詳細な説明

本願発明は、新規化合物である1-フェニル-2-(3',3',3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタンおよび該化合物を含有する合成油に関する。

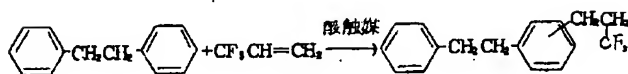
ポリ塩化ビフェニルは水に不溶であるが、油、有機溶剤に可溶でブラチックともまじり、化学的に不活性で化学薬剤に安定であり、不燃性、絶縁性がよく、薄膜状にしても乾燥しない等のすぐれた性質を有する。したがって従来、ポリ塩化ビフェニルはコンデンサー用絶縁油、トランス用絶縁油として多用され、他に熱媒体、ノンカーボン紙溶剤、可塑剤としても使用されていた。しかし乍ら、ポリ塩化ビフェニルは生物的分解を受けにくく、且ついつたん体内に入ると排泄されずに生体内に蓄積され中毒症状をひきおこすのでその使用が規制されるようになった。

従来、種々の代替化合物が提案されているが、ポリ塩化ビフェニルの如き高防電率、高絶縁抵抗及び低誘電正接を有し、一方自然環境を汚染しない生物的分解性を有する化合物は提案されていない。

本発明者等は、ポリ塩化ビフェニルに匹敵する

電気的特性を有し且つ自然環境で生物的分解を受け得る化合物を求めて鋭意研究した結果、新規化合物である1-フエニル-2-(3',3',3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタンを合成し、本発明に到達したものである。

本発明化合物は、1,2-ジフェニルエタン及び3,3,3-トリフルオロプロペンを出発原料とし、酸触媒を使用して合成し得る。反応式を下記に示す。



酸触媒として、例えばHF、BF₃、HF-BF₃の如きものを使用し得る。

反応方式は連続式又はバッチ式が使用し得、比較的穏やかな温度の条件下で合成を実施し得る。一例として、バッチ式の場合について説明する。ステンレス製のオートクレーブに1,2-ジフェニルエタン、3,3,3-トリフルオロプロペン及

- 3 -

本発明の化合物はそれが有するトリフルオロプロピル基に起因していると思われる、優れた耐電率を有するのでコンデンサ用絶縁油として適用し得、コンデンサ及びコンデンサを使用する機器の性能向上及び小型化に寄与することを期待し得る。又、該化合物は良好な生物的分解性を有しているので、環境汚染の心配もない。すなわち、活性汚泥により本発明化合物は生物的に分解され、しかも分解率及び分解速度は十分に満足すべきものである。

以下、実施例に従つて本発明をより詳細に説明する。

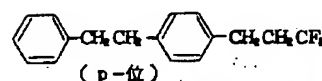
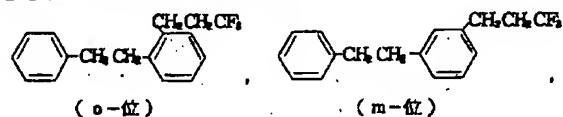
実施例

容量1ℓのステンレス製オートクレーブに1,2-ジフェニルエタン36.4g(2.00mol)及び3,3,3-トリフルオロプロペン22.2g(2.31mol)を仕込んだ。さらに、室温で内圧が61kg/cm²になるまで三フッ化ホウ素をオートクレー

- 5 -

特開昭56-118021(2)

び酸触媒を導入し0乃至150℃の温度で、1乃至30時間反応させる。酸触媒がBF₃の場合、0乃至120℃が好ましく、HFの場合は50乃至150℃の温度で合成を実施するのが好ましい。次いで、反応系から残ガスを排出し、反応混合物から触媒を除去し、反応混合物を減圧蒸留することにより、無色・透明な液状の1-フエニル-2-(3',3',3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタンを得る。なお、本発明の新規化合物は下記位置異性体を包含していると思料される。



本発明の化合物は電気特性に優れており、絶縁体として使用し得、特に絶縁油として利用することが出来る。

- 4 -

ブに圧入し、60℃で19時間攪拌しながら反応させた。反応開始から19時間後、オートクレーブ内の残ガスをバージし、次に反応混合物を常法に従つて水洗し、乾燥し、反応混合物54.2gを得た。得られた反応混合物のガスクロマトグラフィーによる分析結果を第1表に示す。

第 1 表

| 化 合 物 | ガスクロマトグラフィーにおける各化合物のピーク面積 (%) |
|-------|-------------------------------|
| | 19.8 |
| | 51.2 |
| | 25.8 |
| | 3.1 |

前記反応混合物を減圧精密蒸留して沸点125～128℃/1mmHgのフラクションを得た。該フラ

- 6 -

クシオンは99%以上の純度を有する新規化合物
1-フェニル-2-(トリフルオロプロピルフェ
ニル)エタンであることは、以下に示す分析結果
により確認した。

(a) 質量分析(20 eV) m/e 278

(b) NMR

^1H -NMRでは、 $-\text{CH}_2$ のシグナルが認められ
なかつた。また ^{19}F -NMRでは、 $-\text{CF}_2$ のシグ
ナルが内部基準のベンゾトリフルオライドか
ら4.16 ppm及び3.94 ppm付近に2種類のトリ
プレットの重なりとして認められた。トリ
プレットが2種類現われたのは異性体によつ
てケミカルシフトが異なるためと思料する。

(c) 元素分析

| | 実測値(%) | 計算値(%) |
|---|--------|--------|
| C | 73.6 | 73.4 |
| H | 5.8 | 6.1 |
| F | 20.6 | 20.5 |

- 7 -

ロプロピルフェニル)エタンをそれぞれ100
ppmになるように無機塩から成る基礎培養基に
添加し、振盪フラスコを使用して振盪培養を行
なつた。培養開始から14日後に、培養溶液を
ガスクロマトグラフィーで分析したところ1-フ
エニル-2-(3', 3', 3'-トリフルオロプロピ
ルフェニル)エタンは検出されず、極めて生物
分解性が良好であることが判明した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明化合物の赤外線吸収スペクト
ルを示し、第2図は質量分析スペクトルの親ビ
ーク近辺を示す。

出願人 農羽化学工業株式会社
代理人 宮田 広 豊雄
代理人 川口 稔

(d) 赤外線吸収スペクトル

第1図にスペクトルを示す。

(e) 沸点 125~128℃/1mmHg

(f) 比重 $d_4^{20} = 1.1299$

(g) 屈折率 $n_D^{20} = 1.5078$

(h) 動粘度

6.72 cSt. (100°F)

1.62 cSt. (210°F)

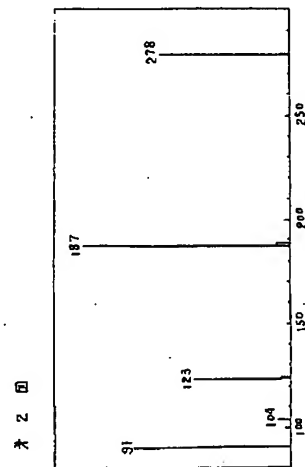
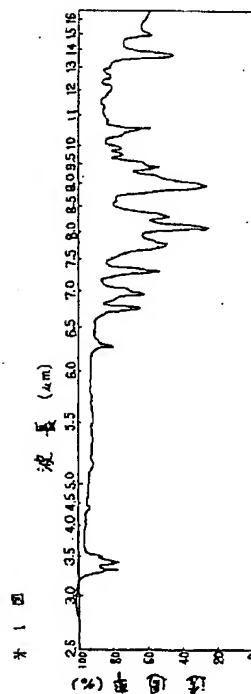
次に、本発明化合物の電気的性質の温度25℃
における測定結果を第2表に示す。

第 2 表

| | |
|-----------------------------------|-----------------------|
| 誘電率 | 4.49 |
| 誘電正接(%) | 0.02 |
| 体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$) | 1.14×10^{14} |

また、本発明化合物の生物的分解性について試
験を行なつた。なお活性汚泥として化学品検査協
会の標準汚泥を使用した。該汚泥及び該化合物で
ある1-フェニル-2-(3', 3', 3'-トリフルオ

- 8 -



手 続 補 正 書

昭和56年5月22日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示 昭和55年特願第21092号

2. 発明の名称

1-フェニル-2-(3',3',3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタン

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称、 (110) 丸羽化学工業株式会社

4. 代 理 人

東京都新宿区新宿1丁目1番14号 山田ビル

(郵便番号 160) 電話 (03) 354-8623

(7027) 弁護士 宮田 広

(印が(名))

5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書

8. 補正の内容 明細書第1項を別紙の通り補正する。

ポリ塩化ビフェニルは水に不溶であるが、油、有機溶剤に可溶でプラスチックともまじり、化学的に不活性で化学薬剤に安定であり、不燃性、絶縁性がよく、薄膜状にしても乾燥しない等のすぐれた性質を有する。したがって従来、ポリ塩化ビフェニルはコンデンサー用絶縁油、トランス用絶縁油として多用され、他に熱媒体、ノンカーボン紙用溶剤、可塑剤としても使用されていた。しかし乍ら、ポリ塩化ビフェニルは生物的分解を受けにくく、且ついつたん体内に入ると排泄されずに生体内に蓄積され中毒症状をひきおとすのでその使用が規制されるようになった。

従来、種々の代替化合物が提案されているが、ポリ塩化ビフェニルの如き高誘電率、高絶縁抵抗及び低誘電正接を有し、一方自然環境を汚染しない生物的分解性を有する化合物は提案されていない。

本発明者等は、ポリ塩化ビフェニルに匹敵する

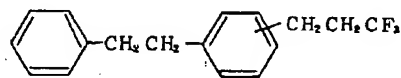
明 細 書

1. 発明の名称

1-フェニル-2-(3',3',3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタン

2. 特許請求の範囲

(1) 式



で示される、1-フェニル-2-(3',3',3'-

3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタン。

(2) 1-フェニル-2-(3',3',3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタンを含有する絶縁性及び又は誘電性合成油。

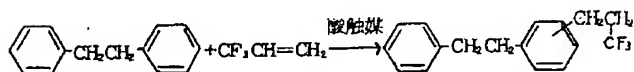
3. 発明の詳細な説明

本願発明は、新規化合物である1-フェニル-2-(3',3',3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタンおよび該化合物を含有する合成油に関する。

- 1 -

電気的特性を有し且つ自然環境で生物的分解を受け得る化合物を求めて鋭意研究した結果、新規化合物である1-フェニル-2-(3',3',3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタンを合成し、本発明に到達したものである。

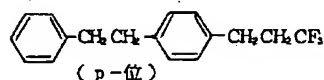
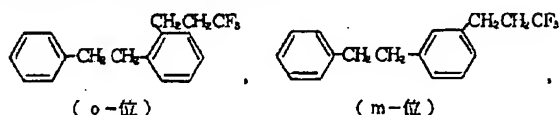
本発明化合物は、1,2-ジフェニルエタン及び3,3,3-トリフルオロプロペンを出発原料とし、酸触媒を使用して合成し得る。反応式を下記に示す。



酸触媒として、例えばHF、BF₃、HF-BF₃の如きものを使用し得る。

反応方式は連続式又はバッチ式が使用し得、比較的穏やかな温度の条件下で合成を実施し得る。一例として、バッチ式の場合について説明する。ステンレス製のオートクレーブに1,2-ジフェニルエタン、3,3,3-トリフルオロプロペン及

び酸触媒を導入し0乃至150℃の温度で、1乃至30時間反応させる。酸触媒がBF₃の場合、0乃至120℃が好ましく、HFの場合は50乃至150℃の温度で合成を実施するのが好ましい。次いで、反応系から残ガスを排出し、反応混合物から触媒を除去し、反応混合物を減圧蒸留することにより、無色・透明な液状の1-フェニル-2-(3,3,3'-トリフルオロプロピルフェニル)エタンを得る。なお、本発明の新規化合物は下記位置異性体を包含していると思料される。



本発明の化合物は電気特性に優れており、絶縁体として使用し得、特に絶縁油として利用することが出来る。

- 4 -

ブに圧入し、60℃で19時間攪拌しながら反応させた。反応開始から19時間後、オートクレーブ内の残ガスをバージし、次に反応混合物を常法に従って水洗し、乾燥し、反応混合物542gを得た。得られた反応混合物のガスクロマトグラフによる分析結果を第1表に示す。

第 1 表

| 化 合 物 | ガスクロマトグラフにおける各化合物のピーク面積 (%) |
|-------|-----------------------------|
| | 19.8 |
| | 51.2 |
| | 25.8 |
| | 3.1 |

前記反応混合物を減圧精密蒸留して沸点125～128℃/1mmHgのフラクションを得た。該フラ

- 6 -

本発明の化合物はそれが有するトルフルオロプロピル基に起因していると思われる、優れた防電率を有するのでコンデンサ用絶縁油として適用し得、コンデンサ及びコンデンサを使用する機器の性能向上及び小型化に寄与することを期待し得る。又、該化合物は良好な生物的分解性を有しているため、環境汚染の心配もない。すなわち、活性汚泥により本発明化合物は生物的に分解され、しかも分解率及び分解速度は十分に満足すべきものである。

以下、実施例に従って本発明をより詳細に説明する。

実施例

容量1ℓのステンレス製オートクレーブに、2-ジフェニルエタン364g(2.00mol)及び3,3,3'-トリフルオロプロペン222g(2.31mol)を仕込んだ。さらに、室温で内圧が61kg/cm²Gになるまで三フッ化ホウ素をオートクレー

- 5 -

クションは99%以上の純度を有する新規化合物1-フェニル-2-(トリフルオロプロピルフェニル)エタンであることは、以下に示す分析結果により確認した。

(a) 質量分析(20eV) m/e 278

(b) NMR

¹H-NMR では、-CH₃のシグナルが認められなかった。また¹⁹F-NMRでは、-CF₃のシグナルが内部基準のベンゾトリフルオライドから4.16 ppm及び3.94 ppm付近に2種類のトリプレットの重なりとして認められた。トリプレットが2種類現われたのは異性体によってケミカルシフトが異なるためと思料する。

(c) 元素分析

| | 実測値(%) | 計算値(%) |
|---|--------|--------|
| C | 73.6 | 73.4 |
| H | 5.8 | 6.1 |
| F | 20.6 | 20.5 |

- 7 -

(d) 赤外線吸収スペクトル

第1図にスペクトルを示す。

(e) 沸 点 $125 \sim 128^{\circ}\text{C} / 1\text{mmHg}$ (f) 比 重 $d_4^{15} = 1.1299$ (g) 屈折率 $n_D^{25} = 1.5078$

(h) 動粘度

6.72 cSt. (100°F)1.62 cSt. (210°F)

次に、本発明化合物の電気的性質の温度 25°C における測定結果を第2表に示す。

第 2 表

| | |
|-----------------------------------|-----------------------|
| 誘電率 | 4.49 |
| 誘電正接(ϵ) | 0.02 |
| 体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$) | 1.14×10^{14} |

また、本発明化合物の生物的分解性について試験を行なった。なお活性汚泥として化学品検査協会の標準汚泥を使用した。該汚泥及び該化合物である1-フェニル-2-(3', 3', 3'-トリフルオ

ロプロビルフェニル)エタンをそれぞれ100 ppmになるように無機塩から成る基礎培基に添加し、振盪フラスコを使用して振盪培養を行なった。培養開始から14日後に、培養溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ1-フェニル-2-(3', 3', 3'-トリフルオロプロビルフェニル)エタンは検出されず、極めて生物分解性が良好であることが判明した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明化合物の赤外線吸収スペクトルを示し、第2図は質量分析スペクトルの親ピーク近辺を示す。

山縣人 昌羽化学工業株式会社
代理人 宮田 広 豊
代理人 川 口 義 雄